

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



RECEIVED	
29 OCT 2004	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 49 544.4

Anmeldetag: 22. Oktober 2003

Anmelder/Inhaber: Röhm GmbH & Co KG, 64293 Darmstadt/DE

Bezeichnung: Herstellung von farblosen, transparent oder gedeckt eingefärbten PLEXIGLAS®-Blöcken aus restinitiatorfreiem Präpolymerisat durch thermische Polymerisation

IPC: C 08 L, C 08 J, C 08 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 5. März 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

Wallner

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Herstellung von farblosen, transparent oder gedeckt eingefärbten PLEXIGLAS®-Blöcken aus restinitiatorfreiem Präpolymerisat durch thermische Polymerisation

Gebiet der Technik

Die Erfindung betrifft ein neues Guss-Polymerisationsverfahren, mit dem es möglich ist, Polymethacrylat-Blöcke mit einer Dicke bis zu 200 mm und dicker herzustellen.

Stand der Technik

US-PS 1,942,531 offenbart ein Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid oder Styrol im Rohrreaktor. Die Polymerisation wird in Gegenwart von ca. 1 % Terpen-ähnlichen Substanzen durchgeführt.

DE 0 632 951 (Dr. Otto Röhm) offenbart ein Verfahren zur Polymerisation von Acrylsäureestern in Gegenwart von Verbindungen aus der Terpenreihe (bis ca. 1 %) zu blasenfreien Produkten.

Mit dem Verfahren lässt sich nicht splitterndes Glas durch Polymerisation einer Monomermischung zwischen Glasscheiben herstellen.

Munzer et al. (Angewandte Makromolekulare Chemie 11 (1970) S. 27 – 40) beschreiben den Einfluss von carbozyclischen Sechsringverbindungen mit zwei nicht konjugierten Doppelbindungen auf die Unterdrückung des Trommsdorff-Effekts.

Terpinolen copolymerisiert mit MMA und führt so zu der Vermeidung des Trommsdorff-Effekts.

DE 29 41 959 offenbart ein Verfahren zur radikalischen Polymerisation von Methacrylsäuremethylester, indem man zuerst ein Präpolimerisat herstellt und dann den Initiator im Präpolimerisat mit Hilfe eines Polymerisationsinhibitors z. B. Thioether zerstört. Mit Hilfe des Sirups werden Platten bis 20 mm Dicke hergestellt.

Platten aus PLEXIGLAS® sind bekannt und werden von der Röhm GmbH & Co. KG in den Handel gebracht. Die Dicken der Platten liegen zwischen 1 mm und 20 mm.

Sind für besondere Anwendungen, z. B. Aquarienbau, dickere Platten erforderlich, so müssen diese dickeren Platten durch Verkleben dünnerer Platten hergestellt werden. Dies stellt einen nicht unerheblichen Aufwand dar. Dickere Platten lassen sich aufgrund der thermischen Probleme bei der Polymerisation nur sehr schwer herstellen. Die Wärmeabfuhr erfordert lange Polymerisationszeiten.

Aber auch die Herstellung von Platten aus PLEXIGLAS® mit bisher handelsüblichen Dicken ist mit Nachteilen behaftet. Die thermische Polymerisation in einer Kombination aus Wasserbad und Luftpolymerisationsschrank ist aufwendig. Die notwendige Reaktionszeit ist extrem lang. Bei 100 mm dicken Blöcken werden 30 Tage bei 27° C benötigt.

Aufgabe

Es bestand also die Aufgabe, ein Polymerisationsverfahren zu entwickeln und Rezepturen zu finden, die es erlauben, Blöcke aus PLEXIGLAS® mit einer Dicke zwischen 30 und ca. 500 mm nach einem wirtschaftlichen Verfahren herzustellen. Die Länge und Breite der Blöcke beträgt ca. 6.000 mm (Länge) und ca. 3.000 mm (Breite).

Lösung

Es wurde nun gefunden, dass durch Einsatz eines restinitiatorfreien Sirup aus teilweise polymerisiertem Methylmethacrylat folgender Zusammensetzung

- a) 10 bis 40 Masse-% Methylmethacrylat
- b) 0,0 bis 1,0 Masse-% eines Vernetzers
- c) 0,001 bis 0,1 Masse-%, weiterer mit den Verbindungen a) - b) copolymerisierbarer Verbindung (carbocyclische Verbindung)
- d) die üblichen Trennmittel in 0,01 bis 1 Masse-%
- e) 90 – 60 Masse-% eines Sirups
- f) Peroxidicarbonate als Initiator zur Sirupherstellung

sich im thermischen Polymerisationsverfahren dicke Blöcke (ein dicker Block ist ein Block mit mehr als 29 mm Dicke) in bisher nicht bekannten Qualitäten, Ausbeuten und Polymerisationszeiten herstellen ließen.

Als Vernetzer kommen folgende Verbindungen in Frage: Glycoldimethacrylat, Allylmethacrylat, TAC (Triallylcyanurat).

Als copolymerisierbare Verbindungen kommen Terpene und dimeres α -Methylstyrol in Frage.

Der eingesetzte Sirup muss initiatorfrei sein. Unter initiatorfrei wird verstanden, dass die zur Herstellung des Sirups eingesetzten Initiatoren nach Erreichen des gewünschten Polymerisationsgrads thermisch ($> 90^\circ \text{C}$) zerstört werden, so dass sie nicht mehr in der Lage sind, eine Polymerisation zu starten.

Als Initiator werden Peroxidicarbonate verwendet, vorzugsweise Bis(4-tert-Butylcyclohexyl)peroxidicarbonat.

Der vorpolymerisierte Sirup besteht aus einem MMA-Polymer, gelöst in Monomer und wird in seiner Viskosität so eingestellt, dass er in den üblichen Anlagen gehandhabt werden kann, beispielsweise auf 1.200 mPa·s bis 50 mPa·s.

Ferner enthält die erfindungsgemäße Mischung die Polymerisation regelnde carbozyklische Verbindungen mit mindestens einer Doppelbindung, beispielsweise Terpene z. B. γ -Terpinen oder dimere Styrolverbindungen, wie dimeres α -Methylstyrol.

Die Menge an carbozyklischen Verbindungen mit mindestens einer Doppelbindung beträgt zwischen 50 ppm und 300 ppm, bezogen auf die Gesamtmenge des Polymerisationsansatzes, bevorzugt zwischen 80 ppm und 250 ppm und ganz besonders bevorzugt zwischen 100 ppm und 200 ppm. Unter „restinitiatorfrei“ wird verstanden, dass sich die Menge der zur Siruppolymerisation eingesetzten Initiatoren unter 0,001 % befindet. Die Menge an carbocyclischer Verbindung beträgt bei Platten mit einer Dicke von 30 mm ca. 100 ppm, bei Platten mit einer Dicke von 100 mm 140 ppm und bei Platten von 200 mm 250 ppm.

Die Restinitiatorrestmenge wird mit < 5 ppm bestimmt. Der Begriff "restinitiatorfrei" bezieht sich auf die zur Polymerisation eingesetzten Initiatoren. Bei der Polymerisation entsteht in einer Nebenreaktion Methacrylsäure-methylesterperoxid (MMA-Peroxid). Dieses MMA-Peroxid ist ein Hochzerfaller (Halbwertzeit > 100° C) und stört die anschließende Polymerisation bei ca. 25° C bis 40° C nicht.

Beispiele

Herstellung eines restinitiatorfreien Sirups durch Zulaufpolymerisation

Pro Ansatz werden 760 l MMA benötigt. Zur Polymerisation werden 0,08 % eines Peroxidicarbonats, vorzugsweise Bis(4-tert-Butylcyclohexyl)-peroxidicarbonat, zugegeben. Nach guter Durchmischung wird die Hälfte der Lösung im Kochbehälter vorgelegt. Die zweite Hälfte verbleibt im Zulaufbehälter. Der Kochvorgang wird im Automatikbetrieb gestartet. Dabei wird die Lösung auf 73° C aufgeheizt. Nach Beendigung der Aufheizphase steigt die Temperatur auf 86° C. Bei dieser Temperatur beginnt automatisch der Zulauf der zweiten Hälfte Methylmethacrylat aus dem Zulaufbehälter zwischen 18 und 30 l/min. Die Temperatur soll dabei 93° C nicht überschreiten. Nach beendetem Zulauf wird in den Kühlbehälter abgelassen. Der Polymerisatanteil beträgt je nach Kühlbedingungen 10 – 30 %. Die Viskosität gemessen im 6 mm Ford-Becher beträgt 30 – 60 Sekunden. Die Bestimmung der Viskosität erfolgt analog der DIN 53211.

Herstellung eines 100 mm Blocks

Nach bekanntem Verfahren wird zwischen zwei Glasscheiben, die mit einer Kunststoffschnur distanziert sind, die zu polymerisierende Lösung gegossen. Die Lösung besteht aus 60 – 90 % restinitiatorfreiem Sirup, 10 – 40 % MMA sowie den üblichen Zusätzen Initiator, Thermo- und UV-Stabilisator, γ -Terpinen

(140 ppm) sowie einem Trennmittel. Die Polymerisation erfolgt bei 27° C. Nach etwa 12 Tagen erfolgt die Endpolymerisation im Temperofen. Ohne Sirup, d. h. mit MMA allein beträgt die Polymerisationszeit im Wasserbad etwa 30 Tage. Die Zeit im Temperofen bleibt unverändert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kunststoffformkörpern mit einer Dicke von 30 – 200 mm durch thermische Polymerisation einer Mischung aus einem restinitiatorfreien Polymethyl(meth)acrylat-Sirup und einer Mischung, bestehend aus MMA und den üblichen Zusatzstoffen und einer olefinischen carbozyklischen Verbindung.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der restinitiatorfreie Polymethyl(meth)acrylat-Sirup folgende Eigenschaften aufweist:
 - Gehalt an eingesetzten Initiatorperoxiden: unter der Nachweisgrenze (< 5 ppm)
 - mittls. Molekulargewicht M_w 240.000-350.000
 - Zusammensetzung: 70 bis 90 Masse-% Methylmethacrylat, 10 bis 30 Masse-% PMMA
 - Viskosität: 30 – 60 Sekunden (Ford-Becher)

3. Verfahren zur Herstellung eines restinitiatorfreien Polymethyl(meth)-acrylat-Sirup,

dadurch gekennzeichnet,

dass man eine Mischung aus:

- 100 Teile MMA
- und
- 0,05 – 0,1 Teile Peroxidcarbonat

bis zum Umsatz von 10 – 30 % anpolymerisiert.

4. Platten aus PMMA, erhältlich nach einem Verfahren des Anspruchs 1.

5. Verwendung der Platten aus PMMA nach Anspruch 4 zur Herstellung von Aquarien.

6. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die carbocyclische Verbindung in Mengen von 50 – 300 ppm, bezogen auf die Menge des Polymerisationseinsatzes, eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass als carbocyclische Verbindungen Terpene eingesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Terpen γ -Terpinen eingesetzt werden.

Zusammenfassung

**Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von
Polymethylmethacrylat (PMMA)-Blöcken mit Dicken von 200 mm und mehr.**